

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239309

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/50
 // B29C 67/00
 C07D209/86
 C07D209/88

(21)Application number : 11-042026

(71)Applicant : JSR CORP

NIPPON TOKUSHU COATING KK

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : YAMAMURA TETSUYA

KATO YUKITOSHI

UKAJI TAKASHI

TANABE TAKAYOSHI

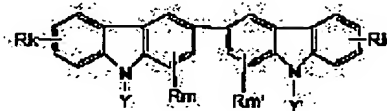
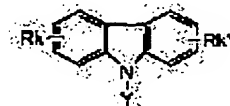
CHIN YOKO

(54) PHOTOCURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION AND OPTICALLY CURED AND FORMED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of forming a cured product excellent in photocurable properties and mechanical characteristics, and useful as a resin for three-dimensional and optical forming, or the like by including a cationically polymerizable organic compound, cationic photopolymerization initiator and the like.

SOLUTION: This composition comprises (A) a cationically polymerizable organic compound such as neopentyl glycol diglycidyl ether, (B) a cationic photopolymerization initiator such as bis[4-(di(4-(2-hydroxyethyl)phenyl)sulfonio) phenyl] sulfide bishexafluoroantimonate, and (C) a photosensitizer for cationic photopolymerization selected from carbazole compounds of formulas I and II (R is fluorine or the like; k and k' are each 0-4; m and m' are each 0-2; Y and Y' are each a 1-18C monovalent organic group), (e.g. 9,9'-diethyl-3,3'-dicarbazole), in the proportion of 80-99.0 wt.% component A, 0.3-10 wt.% component B and 0.05-10 wt.% component C.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239309

(P2000-239309A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

4 C 2 0 4

// B 2 9 C 67/00

B 2 9 C 67/00

4 F 2 1 3

C 0 7 D 209/86

C 0 7 D 209/86

4 J 0 1 1

209/88

209/88

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平11-42026

(22) 出願日

平成11年2月19日(1999.2.19)

(71) 出願人 00004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山村 哲也

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ

スアール株式会社内

(74) 代理人 100098213

弁理士 樋口 武

最終頁に続く

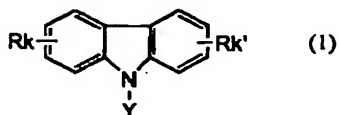
(54) 【発明の名称】 光硬化性液状樹脂組成物及び光造形硬化物

(57) 【要約】

【課題】 光硬化性に優れ、かつ機械的特性優れた硬化物を形成し得る光硬化性液状樹脂組成物、さらに詳しくは、光造形法により立体形状物を良好な成型精度で迅速に形成し得る光硬化性液状樹脂組成物を提供する。

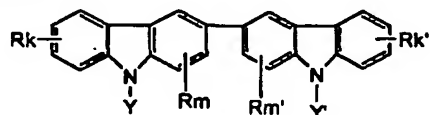
【解決手段】 (A) カチオン重合性有機化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、及び (C) 式 (1) 及び式 (2) に示すカルバゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する光カチオン重合用光増感剤

【化1】



(1)

【化2】



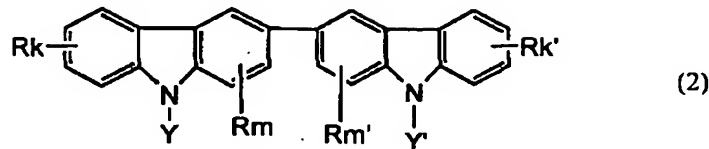
(2)

を含有することを特徴とする光硬化性液状樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カチオン重合性有機化合物、
(B) カチオン性光重合開始剤、及び (C) 式(1) 及び式(2) に示すカルバゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する光カチオン重合用光増感剤。

【化1】



(式(1) 及び式(2) において、Rは、互いに独立してフッ素、塩素、臭素、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、又は、C₁～C₁₉の1価の有機基を示し、k及びk' は互いに独立して0～4の整数を、m及びm' は互いに独立して0～2の整数を示し、Y及びY' はそれぞれ独立してC₁～C₁₈の1価の有機基を示す。) を含有することを特徴とする光硬化性液状樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の光硬化性液状樹脂組成物を光硬化させてなる光造形硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光硬化性に優れ、かつ硬化物の機械的特性に優れた光硬化性液状樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として好適な光硬化性液状樹脂組成物に関する。この樹脂組成物は、レーザーや紫外線ランプ等の各種光源に対して優れた光硬化速度を有し、光学的立体造形用樹脂として特に好適である。

【0002】

【従来の技術】 近年、光硬化性の液状物質（光硬化性液状樹脂組成物）に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、この硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が提案されている（特開昭60-247515号公報、特開昭62-35966号公報、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照）。

【0003】 以下、この光学的立体造形法の代表的な例を説明する。容器内に収容された光硬化性液状樹脂組成物の液面に、紫外線レーザー等の光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性液状樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成

する。そして、光が照射されるパターンを変化させながら又は変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層を一体的に積層してなる立体形状物を形成する。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるために注目されている。

【0004】 従来、光学的立体造形法に用いられる光硬化性液状樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が提案されている。

〔イ〕 ウレタン（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、チオール及びエン化合物、感光性ポリイミド等のラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物（特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照）。

〔ロ〕 エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物等のカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物（特開平1-213304号公報参照）。

〔ハ〕 ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物（特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6-228413号公報参照）。

【0005】 このような立体造形法に用いられる光硬化性液状樹脂組成物には、効率的な光造形を行なう観点から、以下のことが要求されている。

(1) 直ちに平滑な液面を形成することができる低粘度のものであること、

(2) 光照射によって迅速に硬化するものであること、

(3) 立体形状物を構成する硬化物を膨潤させるものではないこと、

(4) 光硬化時の硬化収縮に起因する反り、引け、張出部の持ち上がり等の変形量が小さいものであること。

【0006】 さらに、光学的立体造形法により得られる立体形状物は、デザインを検討するためのモデル、機械部品の試作品等として用いられるが、特に機械部品の試作品として用いられる立体形状物には、上記に加えて、さら

に、以下のことが要求されている。

(5) 設計図に忠実な微細加工が高い精度で施されていること、

(6) 使用条件に耐え得る十分な機械的強度や耐熱性を有していること、

(7) 機械的特性が経時的に変化せず安定していること。

【0007】しかしながら、この種の光硬化性液状樹脂組成物に対する上記要求のレベルが日増しに高くなったことにより、従来公知の樹脂組成物では上記の要求等に十分応えることができなくなり、このような樹脂組成物を光造形して得られる立体形状物には、硬化収縮に起因する残留ひずみのために、経時的に変形（反り、引き、張出部の持ち上がり）するという問題があった。特に上記【イ】で示した、ウレタン（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、チオール及びエン化合物、感光性ポリイミド等のラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光硬化性液状樹脂として用いた場合には、得られる立体形状物はその機械的特性には比較的優れているにも関わらず、成形精度や造形形状の経時的安定性という点で十分ではなく改善の余地があることは既に指摘されているところである（成形加工誌 第9巻第5号 330ページ～335ページ 1997年）。

【0008】また、上記【ロ】で示される、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物等のカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光硬化性液状樹脂に用いた場合に、硬化性が十分ではなく、造形を効率的に行うことができないという問題点を有していた。また造形で得られた立体形状の成形精度は比較的良好ではあるが、得られた立体形状物の機械的特性が、その使用環境（温度・湿度）により経時的に低下するために、長期間にわたって機械的強度が要求される条件下で使用することができないという問題を有していた。さらに、立体形状物の機械的強度、特に靱性（耐衝撃性、耐折り曲げ性等）が必ずしも十分ではなく、機能部品を造形した際に、実使用に十分に耐え得るものではなかった。

【0009】上述のことから、上記【ハ】に示すようなラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物が提案されてきたが、硬化性という観点ではある程度の改善は見られるものの必ずしも十分ではなく、また、立体形状物の機械的特性についても必ずしも実用に耐えうるものではなかった。特に光源として350nm以上の波長を有するArレーザーや高圧水銀灯のi線を用いて、工業的に実用化を図る場合に、硬化速度及び機械的特性の面で必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、光硬化性に優れ、かつ機械的特性優れた硬化物を形成し得る光硬化性液状樹脂組成物、更に詳しくは光造形法により立体形状物を良好な成型精度で迅速に形成し得る光硬化性液状樹脂組成物を提供することを目的とする。特に波長350nm以上の近紫外光でも十分な硬化速度と機械的特性を発現できる光硬化性液状樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0011】また、本発明は、機械的強度及び寸法精度等が高く、機械部品の試作品等としても好適な光造形硬化物を提供することを他の目的とする。

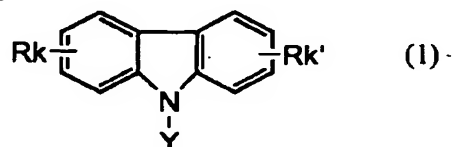
【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、下記の光硬化性液状樹脂組成物及び光造形硬化物が提供される。

【1】(A) カチオン重合性有機化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、及び(C) 式(1)及び式(2)に示すカルバゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する光カチオン重合用光増感剤。

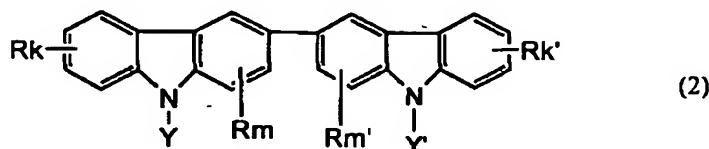
【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



【0015】(式(1)及び式(2)において、Rは、互いに独立してフッ素、塩素、臭素、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、又は、C₁～C₁₈の1価の有機基を示し、k及びk'は互いに独立して0～4の整数を、m及びm'は互いに独立して0～2の整数を示し、Y及び

Y'はそれぞれ独立に、C₁～C₁₈の1価の有機基を示す。)を含有することを特徴とする光硬化性液状樹脂組成物。

【2】前記【1】に記載の光硬化性液状樹脂組成物を光硬化させてなる光造形硬化物。

【0016】

【発明の実施の形態】＜（Ａ）カチオン重合性有機化合物＞本発明の光硬化性液状樹脂組成物を構成する（Ａ）カチオン重合性有機化合物〔以下「（Ａ）成分」ともいう。〕としては、通常の光カチオン重合で重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、ビニルエーテル基含有化合物、環状エーテル含有化合物、ラクトン類、環状カーボネート、環状イミノエーテル、芳香族ビニルモノマー等のカチオン重合性モノマーを挙げることができる。前記環状エーテル含有化合物とは、グリシジル基やシクロヘキセンオキシド基等のエポキシ基、オキセタニル基（オキサシクロブチル基）、オキサシクロペンチル基、3，4-エポキシシクロヘキシル基等を1又は2以上含有する化合物を意味する。これらの化合物の中でもグリシジル基、シクロヘキセンオキシド基、オキセタニル基を有する化合物が、硬化速度、硬化物の機械的特性の点から好ましい。

【0017】グリシジル基含有化合物の具体例としては、例えば、下記のことを挙げることができる。ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル-5，5-スピロ-3，4-エポキシ）シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（3，4-エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールのジ（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グ

リセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキシドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこれらにアルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化アマニ油；エポキシ化ポリブタジエン等。

【0018】これらのうち、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0019】グリシジル基含有化合物として好適に使用できる市販品としては、ユニオンカーバイド社製 商品名：ＵＶＲ-6216、ダイセル化学工業（株）製 商品名：グリンドール、ＡＯＥＸ24、サイクロマーＡ200、油化シェル（株）製商品名：エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートＣＴ508、共栄社化学（株）製 商品名：エポライトＭ-1230、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト4000、エポライトFR-1500、旭電化工業（株）製 商品名：KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720、KRM-2750、長瀬チバ（株）製 商品名：アラルダイト DYO22等を挙げることができる。

【0020】エポキシシクロヘキシル基含有化合物の具体例としては、例えば、下記のことを挙げることができる。3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル-5，5-スピロ-3，4-エポキシ）シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス

(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等。

【0021】これらのうち、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが好ましく、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートがさらに好ましい。

【0022】エポキシシクロヘキシル基含有化合物の市販品としては、ユニオンカーバイド社製 商品名: UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216、ダイセル化学工業(株)製 商品名: セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403、旭電化工業(株)製 商品名: KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199等を挙げることができる。

【0023】オキセタニル基含有化合物に含有されるオキセタニル基の数は1~10、好ましくは1~4、さらに好ましくは2である。

【0024】オキセタニル基含有化合物の具体例としては、例えば、下記のを挙げることができる。オキセタニル基を1個有する化合物: 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニル

エーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等。これらのうち、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼンが好ましい。

【0025】オキセタニル基を2個以上有する化合物: 3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-(1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラ

キス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0026】(A)成分として使用することのできる他のカチオン重合性有機化合物の具体例としては、例えば、下記のことを挙げるができる。トリメチレンオキシド；テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフラン等のオキサラン類；トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタン等の環状アセタール類； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1, 2-プロピレンスルフィド、チオエビクロヒドリリン等のチラン類；3, 3-ジメチルチエタン等のチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物類；上記の各化合物の誘導体等。

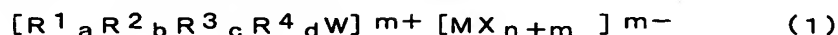
【0027】また、(A)成分として好ましいカチオン重合性有機化合物は、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等の1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物又は1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等の分子中に2個以上のオキセタ

ニル基を有するオキセタン化合物であり、これらのグリシジル基含有化合物、脂環式エポキシ化合物又はオキセタン化合物が単独で又は混合して(A)成分中に50重量%以上の割合で含有されている場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が大きくなって造形時間の短縮化を図ることができると共に、硬化収縮率が小さくなって立体形状物の経時的変形を抑制することができる。

【0028】これらのカチオン重合性有機化合物のうち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、トリメチロールプロパントリ(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が好ましい。

【0029】本発明の光硬化性液状樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、光硬化性液状樹脂組成物((A)成分、並びに後述する(B)成分及び(C)成分の合計)を100重量%とした場合、通常60~99.9重量%であり、好ましくは70~99.5重量%、更に好ましくは80~99.0重量%である。60重量%未満であると、得られる樹脂組成物による立体形状物の寸法精度が低下することがあるのと共に、この立体形状物の経時的変形が生じやすくなる。一方、99.9重量%を超えると、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下して造形効率の低下を招くことがある。

【0030】<(B)カチオン性光重合開始剤>本発明の光硬化性液状樹脂組成物を構成する(B)カチオン性光重合開始剤〔以下「(B)成分」ともいう。〕は、光等のエネルギー線を受けることによって、前記(A)成分のカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物である。ここで、光等のエネルギー線とは可視光、紫外光、赤外光、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等を意味する。特に好ましい(B)成分の化合物として、下記一般式(1)：



〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、S

e、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl

又は $N \equiv N$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なる有機基であり、 a 、 b 、 c 及び d は各々0~3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ は W の価数に等しい。 M はハロゲン化物錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属又はメタロイドであり、例えば、 B 、 P 、 As 、 Sb 、 Fe 、 Sn 、 Bi 、 Al 、 Ca 、 In 、 Ti 、 Zn 、 Sc 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 等である。 X は、例えば、 F 、 Cl 、 Br 等のハロゲン原子であり、 m はハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、 n は M の原子価である。〕に示す構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

【0031】上記一般式(1)中におけるアニオン $[MX_{n+m}]^m-$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等を挙げることができる。

【0032】また、一般式 $[(MX_nOH)]^+$ に示すアニオンを有するオニウム塩を用いることができる。さらに、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0033】このようなオニウム塩のうち、(B)成分として好ましいオニウム塩は芳香族オニウム塩である。中でも、特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキソニウム塩、特開昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号明細書に記載のチオビリリウム塩等がさらに好ましい。また、鉄/アレン錯体、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤等も挙げることができる。

【0034】(B)成分として好適に使用できるカチオン性光重合開始剤の市販品としては、ユニオンカーバイド社製 商品名：UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、旭電化工業

(株)製 商品名：アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 商品名：Irgacure 261、日本曹達(株)製 商品名：CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064、サートマー社製 商品名：CD-1010、CD-1011、CD-1012、みどり化学(株)製 商品名：DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103、日本化薬(株)製 商品名：PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T等を挙げることができる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103は、これらを含み得る樹脂組成物に高い光硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。

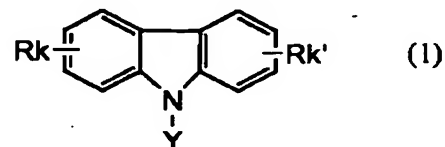
【0035】上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて(B)成分を構成することができる。

【0036】本発明の光硬化性液状樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、光硬化性液状樹脂組成物((A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計)を100重量%とした場合、通常0.1~20重量%であり、好ましくは0.2~15重量%、更に好ましくは0.3~10重量%である。0.1重量%未満であると、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができないことがある。一方、10重量%を超えると、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性を得ることができず硬化深さの制御が困難となり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0037】<(C)光カチオン重合用光増感剤>本発明の光硬化性液状樹脂組成物に用いられる(C)光カチオン重合用光増感剤(以下、「(C)成分」ともいう)は、下記式(1)又は式(2)に示すカルバゾール化合物の少なくとも1種からなるものである。

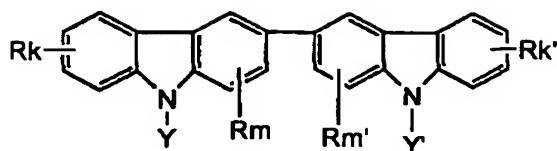
【0038】

【化3】



【0039】

【化4】



(2)

【0040】(式(1)及び式(2)において、Rは、互いに独立してフッ素、塩素、臭素、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、又は、 $C_1 \sim C_{19}$ の1価の有機基を示し、k及びk'は互いに独立して0~4の整数を、m及びm'は互いに独立して0~2の整数を示し、Y及びY'はそれぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ の1価の有機基を示す。)である。以下、各置換基について具体的に説明する。Rは、上述のように、互いに独立してフッ素、塩素、臭素、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、又は、 $C_1 \sim C_{19}$ の1価の有機基を示す。 $C_1 \sim C_{19}$ の1価の有機基の例としては、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基； $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルケニル基； $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環のアリール基； $C_7 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環のアリールアルキル基； $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルコキシ基； $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環のアリールオキシ基； $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状の脂肪族； $C_7 \sim C_{19}$ の単環、縮合多環の芳香族アシル基； $C_2 \sim C_{19}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルコキシカルボニル基又は $C_7 \sim C_{19}$ の単環、縮合多環のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。これらの有機基は、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い。さらに、式(1)及び式(2)において、Yはそれぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ の1価の有機基であり、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基； $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルケニル基； $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環のアリール基を挙げることができる。

【0041】具体例としては、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、アジドメチル基等を挙げることができる。

【0042】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アル

ケニル基としては、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、イソプロペニル基、ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチルアリル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、1-オクテニル基、1-シクロヘキセニル基、トリフルオロエテニル基、1-クロロエテニル基、4-ヒドロキシ-1-ブテニル基等を挙げることができる。フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-ピレニル基、p-クメニル基、o-フルオロフェニル基、p-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基等を挙げることができる。

【0043】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_7 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリールアルキル基としては、ベンジル基、p-トリルメチル基、2-ナフチルメチル基、o-フルオロベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基等を挙げることができる。フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ヒドロキシメトキシ基、カルボキシメトキシ基、メルカプトメトキシ基、シアノメトキシ基等を挙げることができる。

【0044】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、5-ナフタセニル基、1-インデニルオキシ基、o-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、p-クメニルオキシ基、p-シクロヘキシルフェノキシ基、o-フルオロフェノキシ基、o-メルカプトフェノキシ基等を挙げることができる。フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状脂肪族又は $C_7 \sim C_{19}$ の単環、縮合多環芳香族アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、イソバレリル基、ビバロイル基、ヘキサノイル基、ラウ

ロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、クロロアセチル基、ヒドロキシアセチル基、シアノアセチル基等を挙げることができる。

【0045】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良いC₂~C₁₉の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、フルオロメトキシカルボニル基、クロロメトキシカルボニル基、カルボメトキシカルボニル基、シアノメトキシカルボニル基、ニトロメトキシカルボニル基等を挙げることができる。フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良いC₇~C₁₉の単環、縮合多環アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、クロロフェノキシカルボニル基、*p*-ヒドロキシフェノキシカルボニル基、*m*-アジドフェノキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0046】以上の中、好ましい置換基Rとしては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等を挙げることができる。置換基Rが、例えば、アミノ基やアルキル置換アミノ基のように塩基性を示す基である場合、光照射で発生した酸がこれらの基で中和され、カチオン重合の活性が低下するため好ましくない。置換基Rの数k及びk'は、0~4の整数であるが、光増感剤の増感効果から0、1又は2であることが好ましい。k及びk'が2を超えると増感効果が劣る場合がある。式(1)及び式(2)のY及びY'は、それぞれ独立にC₁~C₁₈の1価の有機基であり、例えば、C₁~C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基；C₂~C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルケニル基；C₆~C₁₈の単環、縮合多環のアリール基を挙げることができる。さらには、C₁~C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等を挙げることができる。

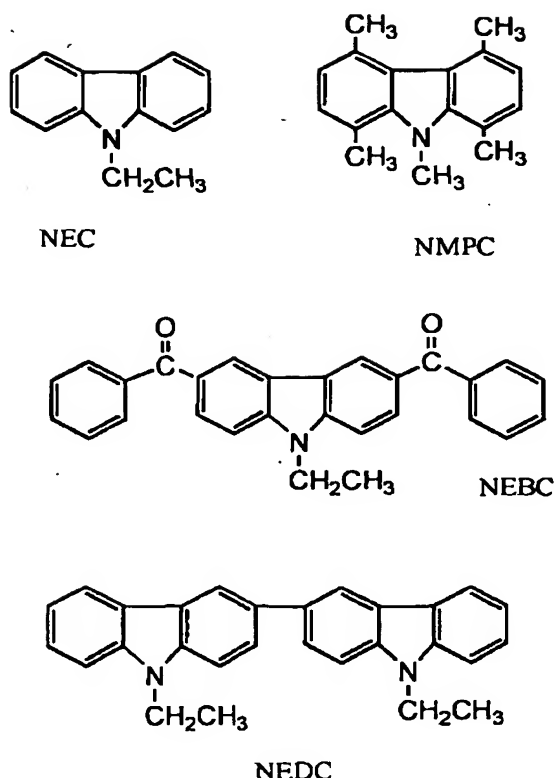
【0047】C₂~C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基(アリル

基)、イソプロペニル基、ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチルアリル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、1-オクテニル基、1-シクロヘキセニル基等を挙げることができる。C₆~C₁₈の単環、縮合多環アリール基とは、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-ピレニル基、*p*-クメニル基等を挙げることができる。本発明で使用するカルバゾール化合物のY又はY'が水素原子の場合、カルバゾール化合物が光で発生した酸を中和し、カチオン重合を阻害するのでY及びY'は水素原子以外の基である必要がある。Y及びY'がC₁~C₁₈の1価の有機基である場合、カルバゾール化合物による増感効果のみ得られ、カチオン重合の阻害効果を排除できる。以上の中、好ましい置換基Y及びY'は、メチル基、エチル基、ビニル基等である。

【0048】本発明の「(C)成分」である光カチオン重合用光増感剤として好適に使用できるカルバゾール化合物として、例えば、N-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール(以下、「NEC」と略すことがある。)、N-プロピルカルバゾール、N-ブチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、1, 3, 6, 8, 9-ペンタメチルカルバゾール、1, 4, 5, 8, 9-ペンタメチルカルバゾール(以下、「NMPC」と略すことがある。)、3-ホルミル-N-エチルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、N-エチル-3, 6-ビス(ベンゾイル)-カルバゾール(以下、「NEBC」と略すことがある。)、9, 9'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾール(以下、「NEDC」と略すことがある。)を挙げることができる。上記のカルバゾール化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。以下、これらのカルバゾール化合物の好適例であるNEC, NMPC, NEBC, NEDCの化学式を示す。

【0049】

【化5】



【0050】これらのカルバゾール化合物のうち、NE DC, NEBC, NMPCが特に好ましい。上記のカルバゾール化合物は、各々1種単独で又は2種以上組み合わせて(C)成分を構成することができる。

【0051】本発明の光硬化性液状樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、光硬化性液状樹脂組成物((A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計)を100重量%とした場合、通常0.001~20重量%であり、好ましくは0.01~15重量%、更に好ましくは0.05~10重量%である。0.001重量%未満であると、(C)成分の添加による光硬化速度の改善が不十分となることがあると共に、造形される立体形状物の機械的強度が劣ることがある。また、20重量%を超えると、光造形時の硬化深度が低下し、良好な成型精度で造形物を得るために要する時間がかえって延びることがある。

【0052】<任意成分>本発明の光硬化性液状樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記必須成分〔(A)成分~(C)成分〕以外の任意成分として、ラジカル重合性有機化合物、ラジカル性光重合開始剤、形状安定剤、重合禁止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等を含有させることができる。

【0053】ラジカル重合性有機化合物としては1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、及び1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。1分子中

に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマーとして好適に使用できる単官能性モノマーとしては、例えば、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブromoフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブromoフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブromoフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0054】1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーとして好適に使用できる多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジエチルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジ

ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0055】ラジカル性光重合開始剤は、光等のエネルギー線を受けることにより分解し、発生するラジカルによってラジカル重合性有機化合物のラジカル重合反応を開始させる化合物である。ラジカル性光重合開始剤として使用することのできるラジカル性光重合開始剤の具体例としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシライド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTTB）、及びBTTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせ等を挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド等が特に好ましい。上記のラジカル性光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0056】形状安定剤は樹脂組成物の光硬化によって得られた立体造形物の形状の経時変化を抑制する働きを有する。具体的には1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールを形状安定剤として用いることができ、好ましくは1分子中に3個以上、更に好ましくは1分子中に3～6個の水酸基を有するものである。形状安定剤の具体的な化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロール等の3価以上の多価アル

コールを、エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げることができ、具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性クオドロール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレン-オキシエチレン共重合ジオール等を挙げることができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等を挙げることができる。

【0057】本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、上記（A）成分～（C）成分、及び必要に応じて上記任意成分を均一に混合することによって製造することができる。

【0058】このようにして得られる光硬化性液状樹脂組成物の粘度（25℃）は、50～2,000cpsであることが好ましく、更に好ましくは70～1,500cpsである。

【0059】＜光学的立体造形法＞以上のようにして得られる本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性液状樹脂物質として好適に用いられる。すなわち、本発明の光硬化性液状樹脂組成物に対して、紫外光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0060】光硬化性液状樹脂組成物に紫外光を選択的に照射する手段としては、特に制限はなく、種々の手段を採用することができる。例えば、レーザ光、又はレンズ、ミラー等を用いて得られる収束光等を走査させながら組成物に照射する手段、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする

立体形状物が微細な部分を有するもの又は高い寸法精度が要求されるものである場合には、組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザー光を走査する手段を採用することが好ましい。

【0061】なお、容器内に收容されている樹脂組成物における光の照射面（例えば、収束光の走査平面）は、この樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面又は器壁との接触面を光の照射面とする場合には、容器の外部から直接又は器壁を介して光を照射することができる。

【0062】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置（照射面）を、既硬化部分から未硬化部分に連続的に又は段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば、光源、樹脂組成物の收容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたりこの容器に樹脂組成物を追加供給する等の方法を挙げることができる。

【0063】前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、收容容器内において昇降自在に設けられた支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）させることにより、この支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層-1を形成する。次いで、この薄層-1に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層-1を形成する。次いで、この硬化樹脂層-1上に光硬化性液状樹脂組成物を供給してその薄層-2を形成し、この薄層-2に対して選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層-1上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層-2を形成する。そして、光照射されるパターンを変化させながら又は変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層-nが一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0064】このようにして得られる立体形状物を收容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等に代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤；低粘度の熱硬化性樹脂及び光硬化性液状樹脂を挙げることができる。

【0065】なお、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂を使用して洗浄することが好ましく、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射又は光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成

物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことが好ましい。

【0066】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度及び寸法精度にも優れている。また、この立体形状物は、形状安定性及び物性安定性に優れ、機械部品の試作品等に好適に用いることができる。

【0067】さらに、立体形状物の表面強度及び耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性又は光硬化性のハードコート材を使用することが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等からなる有機コート材、無機ハードコートを使用することができ、これらのハードコート材は、1種単独で又は2種以上組み合わせで用いることができる。

【0068】本発明の組成物は上述したように光学的立体造形用として有用であるほか、硬化物が機械的特性に優れている等のため、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として有用である。特に350nm以上の波長の近紫外線を光源とする光造形機用の光学的立体造形用樹脂として用いた場合に、硬化速度、成形物の機械特性の優れた硬化物を得る事ができる。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

実施例1

表1に示す配合比率に従って、カチオン重合性有機化合物として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ユニオンカーバイド社製 商品名：UVR-6110）64.5重量%（成分A1）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学（株）製 商品名：エポライト）30重量%（成分A2）、カチオン性光重合開始剤として、ビス[4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエチル）フェニル）スルフォニオ）フェニル]スルファイドビスヘキサフルオロアンチモネート（ユニオンカーバイド社製 商品名：UVI-6970）5.0重量%（成分B1）、光カチオン重合用光増感剤として、9, 9'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾール（NEDC）0.5重量%（成分C1）とを合計重量が80kgとなるように攪拌容器内に仕込み、60℃で3時間攪拌することにより、液状樹脂組成物（本発明の樹脂組成物）を製造した。得られた樹脂組成物を用い、光造形装置（ソニー（株）製 商品名：ソリッドクリエイターJSC-2000、光源：Arイオンレーザー、波長：351, 365nm）により後述する手法で造形性確認を行なった。この樹脂組成物は100mJ/cm²の照射

光量における硬化深度が300 μm 、最小感度が16mJ/cm²と良好な硬化性を示した。また、得られた硬化物は引張弾性率が190kg/cm²と良好な値を示した。

【0070】実施例2～5

表1に示す配合割合で、成分(A)～成分(C)を撹拌混合したこと以外は実施例1と同様の成分を撹拌容器内に仕込み、60℃で3時間撹拌することにより、液状樹脂組成物を製造した。得られた液状組成物の各々について、実施例1と同様にJSC-2000による造形性確認を行なった。結果を表2に示す。これらの樹脂組成物はいずれも良好な感度と機械的物性を示した。

【0071】比較例1

表1に示す配合割合で、光カチオン重合用光増感剤を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして、液状樹脂組成物を製造した。得られた液状組成物について、実施例1と同様にJSC-2000による造形性確認を行なったが、この樹脂組成物は100mJ/cm²の照射光量での硬化深度は80 μm しかなく、最小感度も56mJ/cm²と低かった。

【0072】比較例2

表1に示す配合割合で、重合用光増感剤としてNEDC(C1)の代わりにカルバゾール(CR1)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、液状樹脂組成物を製造した。得られた液状組成物について、実施例1と同様にJSC-2000による造形性確認を行なったが、この樹脂組成物は100mJ/cm²の照射光量において全く硬化しなかった。更に照射光量を500mJ/cm²に上げてても全く硬化しなかった。

【0073】比較例3

表1に示す配合割合で、重合用光増感剤としてNEDC(C1)の代わりに、3-アミノ-N-エチルカルバゾール(CR2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、液状樹脂組成物を製造した。得られた液状組成物について、実施例1と同様にJSC-2000による造形性確認を行なったが、この樹脂組成物は100mJ/cm²の照射光量において全く硬化しなかった。更に照射光量を500mJ/cm²に上げてても全く硬化しなかった。

【0074】

【表1】

	カチオン重合性化合物 (重量%)		カチオン性 光重合開始剤 (重量%)		光カチオン重 合用光増感剤 (重量%)		照射光量100mJ/cm ² での 硬化深度 (μm)	最小感度 (mJ/cm ²)	引張り弾性 率(kg/mm ²)
実施例 1	A1	64.5	B1	5.0	C1	0.5	300	16	190
	A2	30.0							
実施例 2	A1	95.0	B1	3.0	C1	2.0	280	18	210
実施例 3	A1	48.0	B1	3.0	C1	1.0	310	16	180
	A2	48.0							
実施例 4	A1	47.0	B1	5.0	C1	1.0	280	15	190
	A2	47.0							
実施例 5	A1	48.2	B1	3.0	C1	0.5	310	18	180
	A3	48.3							
比較例 1	A1	97.0	B1	3.0	-	-	80	56	80
比較例 2	A1	95.0	B1	3.0	CR1	2.0	硬化せず	硬化せず	
比較例 3	A1	94.5	B1	5.0	CR2	0.5	硬化せず	硬化せず	

カチオン重合性化合物

A1: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

A2: ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル

A3: ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)

アジペート

カチオン性光重合開始剤

B1: ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルフォニオ)フェニル]スルファイドビスヘキサフルオロアンチモネート

本発明に用いられる光カチオン重合用光増感剤

C1: 9, 9'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾール(NEDC)

C2: N-エチル-3, 6-ビス(ベンゾイル)-カルバゾール(NEBC)

C3: 1, 4, 5, 8, 9-ペンタメチルカルバゾール

(NMPC)

C4: N-エチルカルバゾール(NEC)

本発明に用いられる以外のカルバゾール化合物

CR1: カルバゾール

CR2: 3-アミノ-N-エチルカルバゾール

【0075】上記造形性確保のための硬化性の評価及び機械的強度評価のための引張り弾性率の測定は、下記のようにした。

【硬化性の評価】A r イオンレーザー(波長351nm, 365nm)よりなる照射光源を搭載する光造形装置「ソリッドクリエーターJSC-2000」(ソニー(株)製)を使用し、照射面(液面)におけるレーザースポット径を200 μm とし、レーザーパワーを100mWとし、走査速度を100mm/秒から1000mm/秒と変化させて、光硬化性液状樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して、樹脂組成物の硬化層の厚

み（硬化深度）を測定した。照射光量の対数に対する硬化深度をプロットし、硬化深度が0となる照射光量を外挿して求め、これを最小感度と定義した。最小感度が小さいほど樹脂の硬化性が優れていると判断できる。走査速度を500mm/秒とした場合、1秒間あたりの照射面積は1cm²となるため、照射光量を100mJ/cm²とする事ができる。この照射光量における硬化層の厚みを照射光量100mJ/cm²における硬化深度とした。

【0076】〔引張り弾性率の測定〕

（1）試験片の作製：ソリッドクリエーターJSC-2000を使用し、照射面（液面）におけるレーザーパワー100mW、各組成物において硬化深さが0.3mmとなる走査速度の条件で、光硬化性液状樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して硬化樹脂層（厚さ0.20mm）を形成する工程を繰り返すことにより、JIS-1Aダンベルを成形した。

【0077】（2）測定：温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、試験片を引張速度1mm/分の速度で引張り、初期歪量と応力のグラフの接線から弾性率を測定した。

【0078】

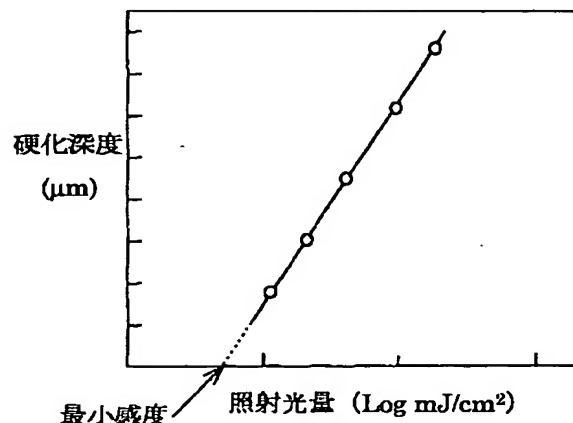
【発明の効果】本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、光硬化性（光硬化速度）に優れ、機械的強度が高い硬化物を造形することができ、特に波長350nm以上の近紫外領域の光を用いる3次元光造形機で機械的強度の要求される機械部品の試作品等の光造形硬化物を迅速に作製することができる。

【0079】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で製造した光硬化性組成物の硬化物の硬化深度から最小感度を求める手法の概略を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 幸俊
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 宇加地孝志
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 田辺 隆喜
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 陳 姚紅
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
Fターム(参考) 4C204 B803 CB25 DB01 EB01 FB03
GB01 GB15
4F213 AA44 AB04 AB19 WA86 WA87
WB01
4J011 AA03 AA05 QA09 QA33 QA37
QA38 SA25 SA28 SA82 SA87
UA01 UA04 UA06 WA01 WA02
WA03 WA06 WA07